

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号
特表2002-539282
(P2002-539282A)

(43) 公表日 平成14年11月19日 (2002.11.19)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
C 0 8 G 59/62		C 0 8 G 59/62	2 H 0 2 5
59/68		59/68	2 H 0 9 6
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 4 J 0 3 6
7/075	5 1 1	7/075	5 1 1 5 F 0 4 6
7/11	5 0 3	7/11	5 0 3

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-604080(P2000-604080)
 (86) (22) 出願日 平成12年3月10日(2000.3.10)
 (85) 翻訳文提出日 平成13年9月11日(2001.9.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/US 0 0 / 0 6 3 1 5
 (87) 国際公開番号 WO 0 0 / 5 3 6 4 5
 (87) 国際公開日 平成12年9月14日(2000.9.14)
 (31) 優先権主張番号 0 9 / 2 6 8 , 4 2 9
 (32) 優先日 平成11年3月12日(1999.3.12)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), JP, KR, S G

(71) 出願人 アーチ・スペシャルティ・ケミカルズ・インコーポレイテッド
 OLIN MICROELECTRONIC CHEMICALS, INC.
 アメリカ合衆国コネティカット州06856-4500. ノーウォーク. ビー・オー・ボックス4500. メリットセヴン501
 (72) 発明者 バトリック・フォスター
 アメリカ合衆国ロードアイランド州02903. プロヴィデンス. ノースコートストリート48
 (74) 代理人 弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 193NMリソグラフィーのためのヒドロキシエポキシド熱硬化下塗り

(57) 【要約】

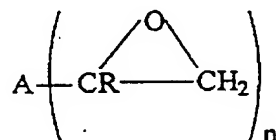
本発明はヒドロキシル含有ポリマー及び架橋剤として多官能エポキシドからなる熱硬化性ポリマー組成物に関する。この熱硬化性ポリマー組成物は溶媒に溶解しそして深紫外光リソグラフィーにおける下塗り層として使用することができる。更に、本発明は基板、基板上の熱硬化下塗り組成物、及び熱硬化下塗り組成物の上の放射線感受性レジスト上塗りからなる光リソグラフィー被覆基板にも関する。その上、本発明はレリーフ構造物の製造のため光リソグラフィー被覆基板を使用する方法にも関する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる熱硬化性ポリマー組成物。ここで前記ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシステレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリルアルコールからなる群より選ばれる少なくとも 1 つのモノマー単位となり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約 10 モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とする。

【請求項 2】 多官能エポキシドは次の一般構造

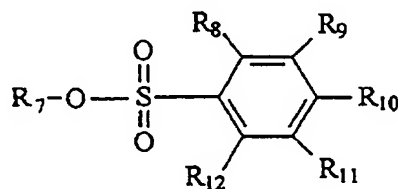
【化 1】



を有する請求項 1 に記載の組成物。構造中 A は少なくとも 2 の原子価を有する多官能基であり、n は少なくとも 2 の整数でありそして R は水素又はヒドロカルビル基である。

【請求項 3】 前記熱酸発生剤は次の一般構造

【化 2】



を有する請求項 1 に記載の組成物。構造中 R₇ は置換された又は置換されていないアルキル、シクロアルキル又は芳香族基でありそして前記置換基はハロゲン、アルコキシ、芳香族、ニトロ又はアミノ基であり、そして R₈ ないし R₁₂ は独立して水素、直鎖又は枝分かれ鎖の C₁ ないし C₄ アルキル、アルコキシ、アミノ、

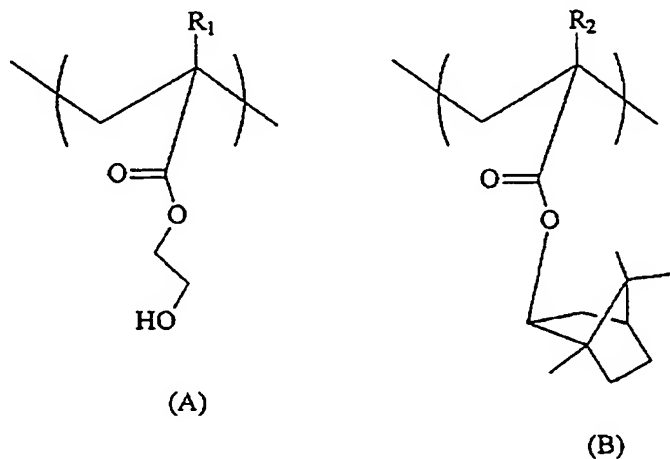
アルキルアミノ、アリール、アルケニル、ハロゲン、アシルオキシ、シクロアルキル、又は環状のシクロアルキル、芳香族又は複素環から選ばれる。

【請求項 4】 アリルアルコールの 1 つのモノマー単位からなる前記ヒドロキシル含有ポリマーは約 2000 ないし 10,000 のポリマー重量平均分子量を有しそしてシクロヘキサノール、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート及びヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミドのモノマー単位からなる前記ポリマーは約 9,000 ないし 38,000 の数平均分子量を有する請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 5】 更にアクリル酸又はメタアクリル酸の環状脂肪族エステルモノマー単位を含む請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 6】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化 3】



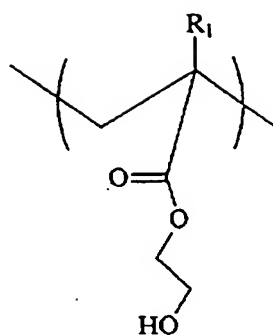
からなる請求項 1 に記載の組成物。ここで R_1 及び R_2 は独立して水素又はメチルである。

【請求項 7】 モノマー単位 (A) のモル%は約 20 ないし 40 モル%でありそしてモノマー単位 (B) のモル%は約 60 ないし 80 モル%である請求項 6 に記載の組成物。

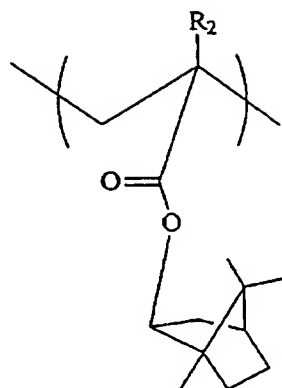
【請求項 8】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化 4】

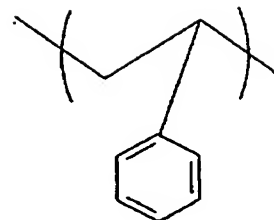
(4)



(A)



(B)



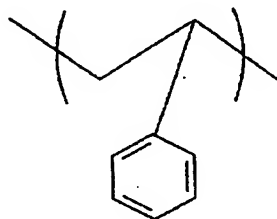
(C)

からなる請求項 1 に記載の組成物。ここで R_1 及び R_2 は独立して水素又はメチルである。

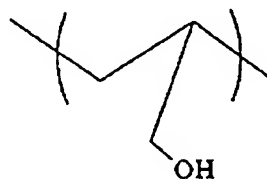
【請求項 9】 モノマー単位 (A) のモル%は約 10 ないし 30 モル%であり、モノマー単位 (B) のモル%は約 30 ないし 40 モル%でありそしてモノマー単位 (C) のモル%は約 30 ないし 50 モル%である請求項 8 に記載の組成物。

【請求項 10】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化 5】



(C)



(D)

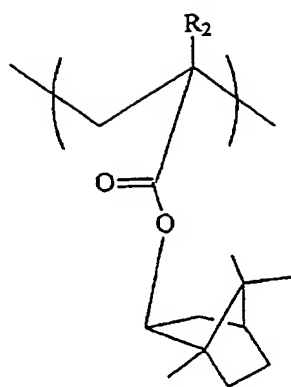
からなる請求項 1 に記載の組成物。

【請求項 11】 モノマー単位 (C) のモル%は約 39 ~ 60 モル%でありそしてモノマー単位 (D) のモル%は約 40 ないし 61 モル%である請求項 10 に記載の組成物。

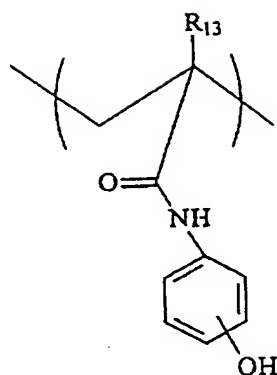
【請求項 12】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化 6】

(5)



(B)



(E)

からなる請求項 1 に記載の組成物。ここで R₂ 及び R₁₃ は独立して水素又はメチルである。

【請求項 13】 モノマー単位 (B) のモル%は約 70～90 モル%であり、そしてモノマー単位 (E) のモル%は約 10～30 モル%である請求項 12 に記載の組成物。

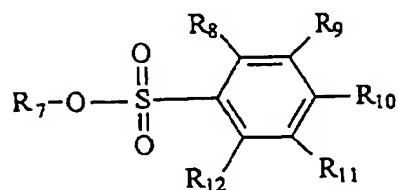
【請求項 14】 (a) 基板、(b) 基板上の熱硬化下塗り、及び (c) 前記熱硬化下塗りの上に置かれた放射線感受性レジスト上塗りからなる光リソグラフィ感受性被覆基板。ここで前記熱硬化下塗りはヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる熱硬化組成物からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約 10 モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とする。

【請求項 15】 ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシステレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリールアルコールからなる群より選ばれるモノマー単位からなる請求項 14 に記載の被覆基板。

【請求項 16】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは更にアクリル酸又はメタアクリル酸単位の環状脂肪族エステルモノマー単位を含む請求項 15 に記載の被覆基板。

【請求項 17】 前記熱酸発生剤は次の一般構造

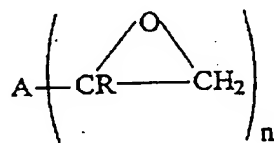
【化 7】



を有する請求項 14 に記載の被覆基板。構造中 R7 は置換された又は置換されていないアルキル、シクロアルキル又は芳香族基でありそして前記置換基はハロゲン、アルコキシ、芳香族、ニトロ又はアミノ基であり、そして R8 ないし R12 は独立して水素、直鎖又は枝分かれ鎖の C1 ないし C4 アルキル、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリール、アルケニル、ハロゲン、アシルオキシ、シクロアルキル、又は環状のシクロアルキル、芳香族又は複素環から選ばれる。

【請求項 18】 多官能エポキシドは次の一般構造

【化 8】

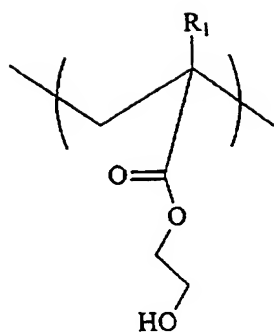


を有する請求項 14 に記載の被覆基板。構造中 A は少なくとも 2 の原子価を有する多官能基であり、n は少なくとも 2 の整数でありそして R は水素又はヒドロカルビル基である。

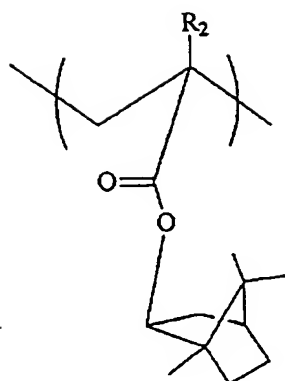
【請求項 19】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化 9】

(7)



(A)



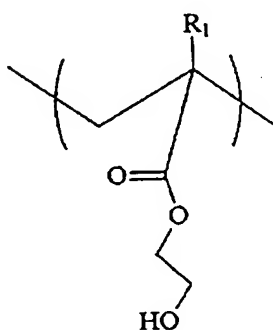
(B)

からなる請求項 14 に記載の被覆基板。ここで R₁ 及び R₂ は独立して水素又はメチルである。

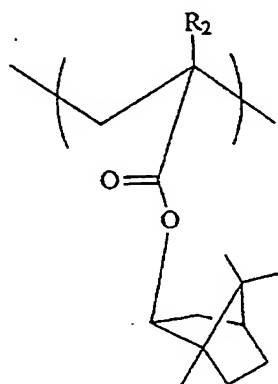
【請求項 20】 モノマー単位 (A) のモル%は約 20 ないし 40 モル%でありそしてモノマー単位 (B) のモル%は約 60 ないし 80 モル%である請求項 19 に記載の被覆基板。

【請求項 21】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

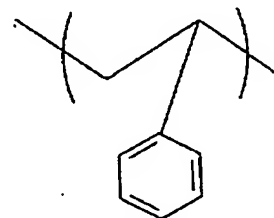
【化 10】



(A)



(B)



(C)

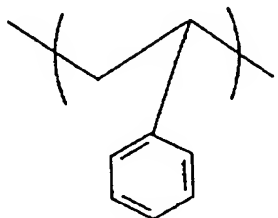
からなる請求項 14 に記載の被覆基板。ここで R₁ 及び R₂ は独立して水素又はメチルである。

【請求項 22】 モノマー単位 (A) のモル%は約 10 ないし 30 モル%であり、モノマー単位 (B) のモル%は約 30 ないし 40 モル%でありそしてモノ

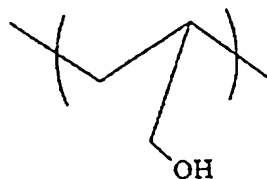
マー単位 (C) のモル%は約 30 ないし 50 モル%である請求項 21 に記載の被覆基板。

【請求項 23】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化 11】



(C)



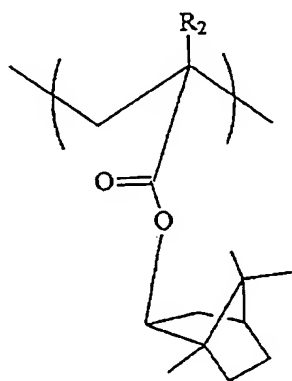
(D)

からなる請求項 14 に記載の被覆基板。

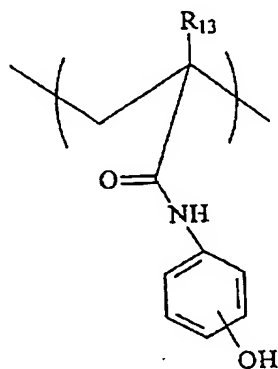
【請求項 24】 モノマー単位 (C) のモル%は約 39 ~ 60 モル%であり
そしてモノマー単位 (D) のモル%は約 40 ないし 61 モル%である請求項 23
に記載の被覆基板。

【請求項 25】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化 12】



(B)



(E)

からなる請求項 14 に記載の被覆基板。ここで R₂ 及び R₁₃ は独立して水素又はメチルである。

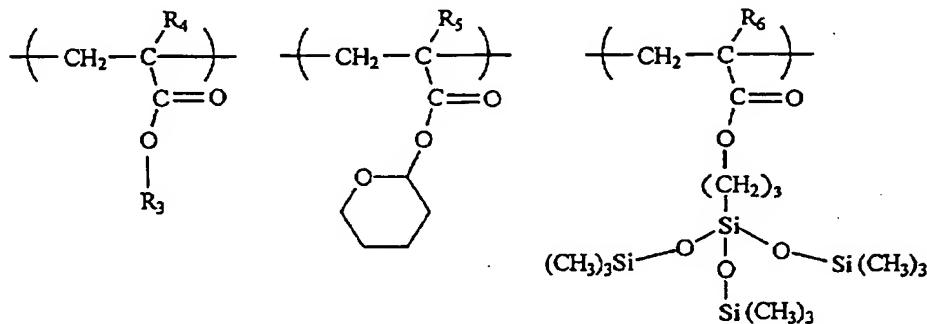
【請求項 26】 モノマー単位 (B) のモル%は約 10 ~ 30 モル%であり
そしてモノマー単位 (E) のモル%は約 70 ~ 90 モル%である請求項 25 に記

載の被覆基板。

【請求項 27】 前記放射線感受性レジスト上塗りはシリコンを含む化学増幅型レジストである請求項 14 に記載の被覆基板。

【請求項 28】 前記放射線感受性上塗りは次のモノマー単位

【化 13】



からなるポリマーを含む請求項 27 に記載の被覆基板。ここで R_3 はメチル又はヒドロキシエチルであり、 R_4 は水素、メチル又は $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ でありそして R_5 及び R_6 は水素又はメチルであり、この場合それぞれの選択は独立してなされる。

【請求項 29】 前記多官能エポキシド架橋剤は 1,4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンジエポキシド、及びビスフェノール A ジグリシジルエーテルからなる群より選ばれ、そして前記熱酸発生剤はシクロヘキシル p-トルエンスルホネート、メントール p-トルエンスルホネート及びシクロヘキシル 2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホネートからなる群より選ばれる請求項 15 に記載の被覆基板。

【請求項 30】 (a) 被覆基板を準備する；ここで前記被覆基板は基板、基板上の熱硬化下塗り、及び前記熱硬化下塗りの上の放射線感受性レジスト上塗りからなり、そして前記熱硬化下塗りはヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる熱硬化組成物からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約 10 モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とする；

(b) 放射線感受性レジスト上塗りを化学線に画像形成露光する；そして

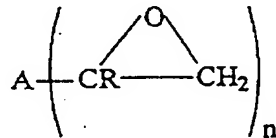
(c) 放射線感受性レジスト上塗りを現像剤で現像してレジスト画像を形作る段階からなるレリーフ構造物の製造方法。

【請求項 3 1】 前記ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシステレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリールアルコールからなる群より選ばれるモノマー単位からなる請求項 3 0 に記載の方法。

【請求項 3 2】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは更にアクリル酸又はメタクリル酸単位の環状脂肪族エステルモノマー単位を含む請求項 3 1 に記載の方法。

【請求項 3 3】 多官能エポキシドは次の一般構造

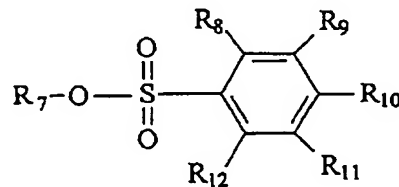
【化 1 4】



を有する請求項 3 0 に記載の方法。構造中 A は少なくとも 2 の原子価を有する多官能基であり、n は少なくとも 2 の整数でありそして R は水素又はヒドロカルビル基である。

【請求項 3 4】 前記熱酸発生剤は次の一般構造

【化 1 5】



を有する請求項 3 0 に記載の方法。構造中 R₇ は置換された又は置換されていないアルキル、シクロアルキル又は芳香族基でありそして前記置換基はハロゲン、アルコキシ、芳香族、ニトロ又はアミノ基であり、そして R₈ ないし R₁₂ は独立して水素、直鎖又は枝分かれ鎖の C₁ ないし C₄ アルキル、アルコキシ、アミノ、

アルキルアミノ、アリール、アルケニル、ハロゲン、アシルオキシ、シクロアルキル、又は環状のシクロアルキル、芳香族又は複素環から選ばれる。

【請求項 35】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは約 20 ないし 40 モル%の 2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位及び 60 ないし 80 モル%のイソボルニルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位からなる請求項 30 に記載の方法。

【請求項 36】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは約 10 ないし 30 モル%の 2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位、約 30 ないし 40 モル%のイソボルニルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位、及び約 30 ないし 50 モル%のスチレンモノマー単位からなる請求項 30 に記載の方法。

【請求項 37】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは約 39 ないし 60 モル%のスチレンモノマー単位及び約 40 ないし 61 モル%のアリルアルコールモノマー単位からなる請求項 30 に記載の方法。

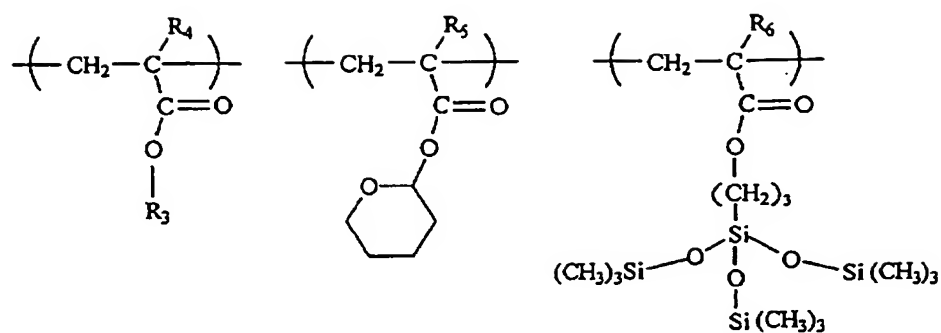
【請求項 38】 前記ヒドロキシル含有ポリマーは約 10 ないし 30 モル%の p-ヒドロキシフェニルアクリルアミド又はメタクリルアミドモノマー単位及び 70 ないし 90 モル%のイソボルニルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位からなる請求項 30 に記載の方法。

【請求項 39】 前記多官能エポキシド架橋剤は 1,4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンジエポキシド、及びビスフェノール A ジグリシジルエーテルからなる群より選ばれ、そして前記熱酸発生剤はシクロヘキシル p-トルエンスルホネート、メントル p-トルエンスルホネート及びシクロヘキシル 2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホネートからなる群より選ばれる請求項 31 に記載の方法。

【請求項 40】 前記放射線感受性レジスト上塗りは次のモノマー単位

【化 16】

(12)



からなるポリマーを含む請求項 30 に記載の方法。ここで R₃ はメチル又はヒドロキシエチルであり、R₄ は水素、メチル又は CH₂CO₂CH₃ でありそして R₅ 及び R₆ は水素又はメチルであり、この場合それぞれの選択は独立してなされる。

【請求項 41】 更に熱硬化下塗り組成物を除いてその画像を形作る段階を含む請求項 40 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の分野】**

本発明は半導体製造において使用される深紫外（deep UV）リソグラフィーそしてより特定すると化学増幅型二層レジスト系のための下塗り層に関する。

【0002】**【発明の背景】**

集積回路製造はマイクロ電子デバイスに活性素子及び相互連結構造を確定するための光リソグラフィーの手順の使用に依存する。最近に至るまで、光のgーライン（436nm）及びiーライン（365nm）が大部分のマイクロリソグラフィーの適用のために使用されてきた。しかしながら、より小さい寸法の解像を達成するため、半導体製造におけるマイクロリソグラフィーに使用される光の波長は256nm及び193nmの深紫外領域に短縮された。深紫外波長の使用に関連する問題はより高い波長で使用するレジストは過度に吸収性且つ鈍感であることであった。従って、深紫外光波長を利用するためには、低い光学吸収及び向上した感度を有する新しいレジスト材料が必要であった。

【0003】

上述の基準を満たすため、酸に不安定なポリマーの使用を通して化学増幅型レジスト材料が最近開発された。それらは解像度を増大させる点で大いに有望であることが分かった。しかしながら、化学増幅型レジスト系は多くの欠点を有する。一つの問題は定常波効果であり、これは露光の間に単色深紫外光が反射性基板の表面で反射されて生ずる。レジストにおける定常波の形成は解像度を低下させそして線幅の変動を引き起こす。例えば、ポジ型レジストにおける定常波はレジスト／基板の界面に裾引きを生じ、レジストの解像度を低下させる傾向がある。

【0004】

その外に、化学増幅型レジストのプロフィール及び解像度は基板ポイズニング（poisoning）により変化することがある。特に、この作用は基板が窒化物層を有する場合に起こる。窒化物被膜中のN-H結合は窒化物／レジストの界面において酸を非活性化すると信じられている。ポジ型レジストの場合、この結果不溶

性部分が生じ、そしてレジストにスカムが、又はレジスト／基板の界面に裾引きを生ずる。

【0005】

その上、リソグラフ縦横比から $0.18\ \mu\text{m}$ より小さい特徴を印刷するためには化学増幅型レジスト層が薄いこと、例えば約 $0.5\ \mu\text{m}$ であることが必要である。このことは次にレジストがレジスト像の特徴を下層の基板に転写することができるように勝れたプラズマエッチング抵抗を有することを必要とする。しかしながら、化学増幅型レジストの吸収を減らすためには芳香族基、例えばノボラックに含まれるそれを除かなければならず、これは次にエッチング抵抗を減らす。

【0006】

化学増幅型被膜を施す前基板におかれた下層又は下塗り被膜を利用して上述の問題を軽減することができる。下塗りは大部分の深紫外光を吸収して定常波効果を軽減する。更に、下塗りはレジスト／基板の界面において酸触媒の非活性化を防ぐ。その上、下塗り層はエッチング抵抗をもたらす芳香族基を含ませることができる。

【0007】

代表的な二層レジスト法においては、下塗り層を基板に塗布する。次いで化学増幅型レジストを下塗り層の上に塗布し、深紫外光に露光しそして現像して化学増幅型レジスト上塗りに画像を形作る。次いで二層レジスト系を酸素プラズマエッチング環境に置いて化学増幅型レジストが現像により除かれた部分において下塗り層をエッチングする。二層系の化学増幅型レジストは典型的にはケイ素を含み、従って酸素プラズマエッチングに耐えることが可能である。底層がエッチングされた後、レジスト系は下にある基板を除去する非酸素プラズマエッチング化学のようなその後の処理に使用することができる。

【0008】

下塗りは定常波を減衰し、そして基板ポイズニングを軽減するが、別の問題を提起する。第一に、下塗り層によっては化学増幅型レジストの溶媒成分に可溶性である。もし上塗り及び下塗り層の間に混合が起こると、上のレジスト層の解像及び感受性に有害な影響を与えるであろう。

【0009】

更に、化学増幅型レジスト及び下塗り層の間で屈折率に大きな差があると、光は下塗り層で反射されてレジストに定常波効果を与える原因となる。従って、二層の間で屈折率は反射の影響を最小にするため釣り合っていないなければならない。

【0010】

下塗り層に関する別の問題は芳香族基の混入によりしばしば過度に吸収性であることである。ある半導体製造用深紫外露光装置はレジストに露光するため及び露光マスクをレジストの下層に対して位置を調整するための両方に同じ波長の光を使用する。下塗り層が過度に吸収性であると、位置の調整に必要な反射光は過度に弱められて実用的でなくなる。しかしながら、下塗り層が十分に吸収性がないと、定常波が生じ得る。配合者はこれらの相反する主題を考量しなければならない。

【0011】

更に、下塗りによってはプラズマ化学作用に対して極めて不十分なプラズマエッチング抵抗を示す。下塗りのエッチング抵抗は商業的に実用可能であるためにはノボラック樹脂のエッチング速度に匹敵しなければならない。

【0012】

その上、ある下塗り層では放射線感受性レジスト上塗り層を塗布することができる前に橋かけを形成させるため紫外露光を必要とする。紫外光架橋下塗り層に関連する問題点はそれらが十分な橋かけを形成させるために長い露光時間を必要とすることである。長い露光時間は処理量に対する重大な制約となりそして集積回路製造の費用に付加する。紫外光装置は又均一な露光を与えることなく従って下塗り層のある部分は下塗り層の他の部分より過度に橋かけされることがある。更に、紫外光架橋露光装置は極めて高価でありそして費用及び場所的な制約から大部分のレジスト塗布装置には含まれていない。

【0013】

ある種の下塗り層は加熱により橋かけされる。しかしながら、これらの下塗り層に関する問題点はそれらが上塗り層を塗布することができるまでに高い硬化温度及び長い硬化時間を必要とすることである。商業的に有用であるためには、下

塗層は250℃より低い温度そして180秒より短い時間で硬化可能でなければならない。硬化後、下塗りはその後の高温処理に耐えるように高いガラス転移温度を具有しなければならない。

【0014】

従って、深紫外光リソグラフィーにおける下塗層として有用な熱硬化性ポリマー組成物を提供することが本発明の目的である。本発明の別の目的は約250℃より低い温度そして約3分より短い時間で硬化する下塗層を提供することである。本発明の更に別の目的は上塗りレジストの溶媒系に対して不溶であり、反射効果を最小にし、そしてノボラック樹脂に匹敵するエッチング速度を有する下塗層を提供することである。

本発明のその他のそして更に別の目的、利点及び特徴は以下の記述により明らかになるであろう。

【0015】

【発明の要約】

本発明はヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる熱硬化性ポリマー組成物に関する。この熱硬化性ポリマー組成物は溶媒に溶解しそして深紫外リソグラフィーにおける下塗層として使用することができる。

【0016】

更に、本発明は又基板、基板上の熱硬化下塗層組成物、及び前記熱硬化下塗層組成物の上の放射線感受性レジスト上塗りからなる光リソグラフィー感受性被覆基板に関する。更に、本発明はレリーフ構造物の製造のため光リソグラフィー感受性被覆基板を使用する方法に関する。

【0017】

【好ましい実施態様の説明】

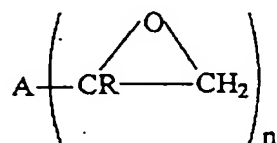
本発明は深紫外リソグラフィーにおける下塗層を作るために使用される熱硬化性ポリマー組成物に関する。熱硬化性ポリマー組成物はヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる。多官能エポキシドのポリマーのヒドロキシル基に対するモル比は約1：3ないし3：1、好

ましくは約 1 : 2 ないし 2 : 1 である。組成物を加熱すると、エポキシドはポリマー鎖を架橋してその結果熱硬化ポリマー母材を生ずる。

【0018】

本発明に使用する多官能エポキシ架橋剤は次の一般式

【化 17】



を有し、式中 A は少なくとも 2 の原子価の多官能基であり、n は少なくとも 2 の整数であり、そして R はヒドロカルビル基である。A は脂肪族又は芳香族である。脂肪族型のエポキシ架橋剤はポリヒドロキシ、ポリチオ及びポリカルボキシ脂肪族化合物のグリシジルエーテル、特にポリアルコールのポリグリシジルエーテルを含み、例えば、ブタンジオールジグリシジルエーテル、ヘキサジオールジグリシジルエーテル、パラシクロヘキシルジメタノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルを含む末端ジオールのジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル及びグリセロールトリグリシジルエーテルを含むトリオールのトリグリシジルエーテル、及びペンタエリトリールテトラグリシジルエーテルを含むテトロールのテトラグリシジルエーテルなどである。エポキシ化されたオレフィン化合物、例えば、エポキシ化大豆油、エポキシ化亜麻仁油、エポキシ化シクロオレフィン及び環状ジエン、環状脂肪族エポキシド例えばビニルシクロヘキセンジオキシド及びビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペートなどを挙げることができる。

【0019】

好ましい芳香族型のエポキシ架橋剤としては、分子当たり約 2 ないし 4 個のヒドロキシ、チオ、カルボキシ、又はそのような基の混合物を有する芳香族化合物のグリシジルエーテル、チオエーテル、及びエステルを挙げることができ、例えばビスフェノール A のジグリシジルエーテル、ビスフェノール F のジグリシジル

エーテル、レゾルシンのジグリシジルエーテル、フェノールノボラックのポリグリシジルエーテル、クレゾールノボラックのポリグリシジルエーテル、フタル酸のジグリシジルエーテルなどである。前述の芳香族ポリグリシジルエーテル及びエステルポリアルキレンオキシドのポリグリシジルエーテルも適当である。

【0020】

エポキシ架橋剤は好ましくは約90ないし6000、より好ましくは約180ないし約800、そして特に約180ないし300のエポキシド当量重量を有する。

1,4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンジエポキシド、及びビスフェノールAジグリシジルエーテルからなる群のジエポキシド架橋剤が好ましい。

【0021】

熱硬化性ポリマー組成物はヒドロキシル含有ポリマーも含む。任意の適当なヒドロキシル含有ポリマー、例えばシクロヘキサノール、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、アリールアルコールなどのモノマー単位からなるポリマーを使用することができる。本発明は上で指定されたポリマーの共重合体、三量体なども含めるものである。更に、ノボラックを含むポリマーも使用することができる。

【0022】

好ましくは、シクロヘキサノール、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート及びヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミドのモノマー単位からなるポリマーは約9000ないし38,000、より好ましくは14,000ないし30,000そして更に一層好ましくは約18,000ないし22,000の数平均分子量を有する。

【0023】

その上、熱硬化性ポリマー組成物はアクリル酸又はメタクリル酸の環状脂肪族エステルのモノマー単位を更に含むこともある。適当なアクリル酸又はメタクリル

ル酸の環状脂肪族エステルモノマー単位の例はシクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシルアクリレート又はメタクリレート及びイソボルニルアクリレート又はメタクリレートなどである。好ましいアクリル酸又はメタクリル酸の環状脂肪族エステルモノマー単位はイソボルニルアクリレート又はメタクリレートである。その上、ヒドロキシル含有ポリマーは芳香族モノマー単位、好ましくはスチレンを更に含むこともある。

【0024】

適当なヒドロキシアлкylアクリレート又はメタクリレートの例はヒドロキシメチルアクリレート又はメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート又はメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート又はメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート又はメタクリレート、及び6-ヒドロキシヘキシルアクリレート又はメタクリレートなどである。好ましくは、ヒドロキシアлкylアクリレート又はメタクリレートは第一級ヒドロキシル基を含むが、第二級アルコール基又は第一級及び第二級アルコール基の混合物も使用することができる。第二級アルコールの適当な例は2-ヒドロキシ-2-メチルエチルアクリレート又はメタクリレート、3-ヒドロキシ-3-メチルプロピルアクリレート、4-ヒドロキシ-4-メチルブチルアクリレート又はメタクリレート、5-ヒドロキシ-5-メチルペンチルアクリレート又はメタクリレートなどである。好ましいヒドロキシアлкylアクリレート又はメタクリレートの例は2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレートである。

【0025】

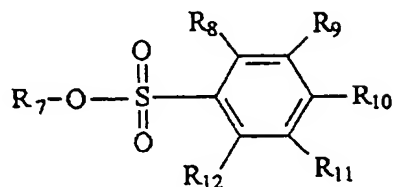
熱硬化性ポリマー組成物は場合により熱酸発生剤を含むことがある。一般に、熱酸発生剤は酸モノマー単位例えばフェノール性モノマー単位がヒドロキシル含有ポリマーに存在しない場合必要である。ヒドロキシル含有ポリマーが十分な酸モノマー単位を含まない場合、熱硬化性ポリマー組成物は約250℃より低い温度及び約3分より短い時間で硬化しない。一般に、フェノール性モノマー単位がヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約10モル%の量で存在する場合、熱酸発生剤は必要がない。しかしながら、フェノール性モノマーの量が約10モル%

より少ない場合、熱酸発生剤が必要であろう。

【0026】

好ましくは、熱酸発生剤は次の一般式

【化18】



を有し、式中R₇は置換された又は置換されていないアルキル、シクロアルキル又は芳香族基でありそして前記置換基はハロゲン、アルコキシ、芳香族、ニトロ又はアミノ基であり、そしてR₈ないしR₁₂は独立して水素、直鎖又は枝分かれ鎖のC₁ないしC₄アルキル、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリール、アルケニル、ハロゲン、アシルオキシ、シクロアルキル、又は環状のシクロアルキル、芳香族又は複素環から選ばれる。より好ましい熱酸発生剤はシクロヘキシルp-ートルエンスルホネート、メントルp-ートルエンスルホネート及びシクロヘキシル2, 4, 6-トリイソプロピルベンゼンスルホネートである。熱硬化性組成物中の熱酸発生剤の量は約1ないし20重量%、好ましくは約2ないし15重量%、そしてより好ましくは約4ないし10重量%である。

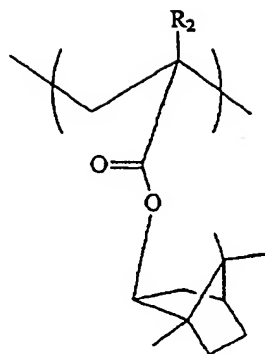
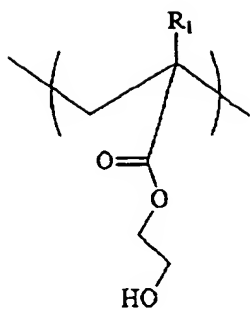
【0027】

本発明の熱硬化性ポリマー組成物は約50℃の温度に到達するまで相当な橋かけが始まってはならない。50℃より低温で相当程度の橋かけは室温でゲル形成を引き起こすことがあり、これはその貯蔵寿命を短くする。ゲル形成は熱硬化性ポリマー組成物をマイクロリソグラフィーにおける下塗り層として使用する場合、結果として基板の全体で均一でない被覆及び線幅の変動を生ずる。

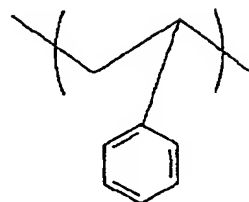
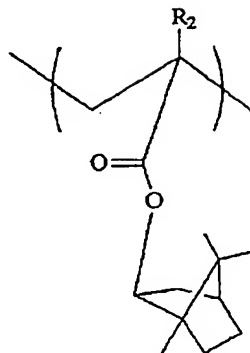
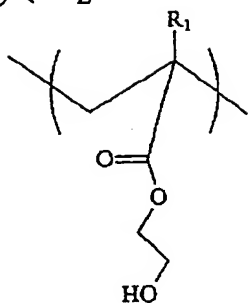
【0028】

本発明のより好ましいポリマーは次のモノマー単位

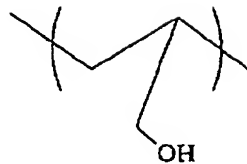
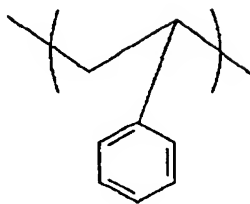
【化19】



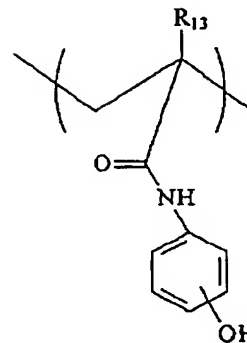
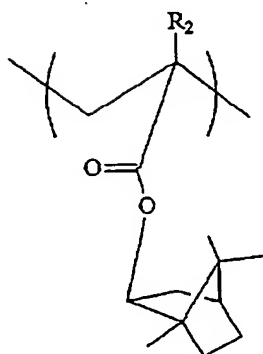
ポリマー-2



ポリマー 3



ポリマー-4



を有するポリマーからなり、ここで上のそれぞれの式中、 R_1 、 R_2 及び R_{13} は独

立して水素又はメチルから選ばれる。

【0029】

ポリマー1は約60ないし80モル%のイソボルニルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位及び約20ないし40モル%の2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位からなる。

ポリマー2は約30ないし40モル%のイソボルニルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位、約10ないし30モル%の2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位、及び約30ないし50モル%のスチレンモノマー単位からなる。

【0030】

ポリマー3は約39ないし60モル%のスチレンモノマー単位及び約40ないし61モル%のアリルアルコールモノマー単位からなる。それはScientific Polymer Products, Inc., Ontario, NYから商業的に入手することができる。

ポリマー4は約70ないし90モル%のイソボルニルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位、及び約10ないし30モル%のp-ヒドロキシフェニルアクリルアミド又はメタクリルアミドモノマー単位からなる。

【0031】

上述のポリマーの重合は任意の適当な重合方法例えば遊離基重合により果たすことができる。ポリマー1、2及び4の数平均分子量は約9,000ないし38,000、好ましくは約14,000ないし20,000そしてより好ましくは約18,000ないし22,000である。ポリマー3の重量平均分子量は約2000ないし20,000、好ましくは約2,000ないし10,000、そしてより好ましくは約2000ないし5000である。

【0032】

本発明は基板、基板上の熱硬化下塗り組成物、及び熱硬化下塗り組成物の上の放射線感受性レジスト上塗りからなる光リソグラフィー被覆基板にも関する。熱硬化下塗り組成物はヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び、場合により、熱酸発生剤からなりそして加熱されて架橋母材を形成した熱硬化性ポリマー組成物からなる。上述のポリマーのいずれもヒドロキシル含有ポリマー

として使用することができる。好ましくは、ヒドロキシル含有ポリマーはポリマー1、2、3又は4から選ばれる。

【0033】

本発明は更にレリーフ構造物の製造のため光リソグラフィー被覆基板を使用する方法に関し、この方法は光リソグラフィー被覆基板を準備し、放射線感受性レジスト上塗りを化学線に画像形成露光し、そして放射線感受性レジスト上塗りを現像剤で現像して放射線感受性レジスト上塗りに開口部分を形成させることによりレジスト画像を形作る段階からなる。更に、熱硬化下塗り組成物を現像した放射線感受性レジスト上塗りの開口部分において任意の適当な方法例えば酸素プラズマエッチングにより除去して熱硬化下塗り組成物に画像を形作ることができる。

【0034】

熱硬化性ポリマー組成物の一つの利点はそれが約250℃より低い温度及び約180秒より短い時間で硬化することである。これは温度及び時間の制約が商業的な実用可能性にとって重要であるレジスト系の下塗り層として特に有用なものとしている。

【0035】

下塗り及び放射線感受性組成物の両方は既知の塗布方法により基板に均一に塗布される。組成物は有機溶媒に可溶化しそして塗料はスピンコーティング、浸漬塗り、ナイフ塗布、積層塗り、はけ塗り、吹付け塗り、及びリバースロール塗布により塗布することができる。被覆の厚さの範囲は一般に放射線感受性レジストについては約0.1ないし10 μ m以上そしてより好ましくは約0.1ないし1.5 μ m並びに下塗り層については約0.3ないし3.0 μ mに及ぶ。塗布作業の後、溶媒は一般に硬化又は乾燥により除かれる。

【0036】

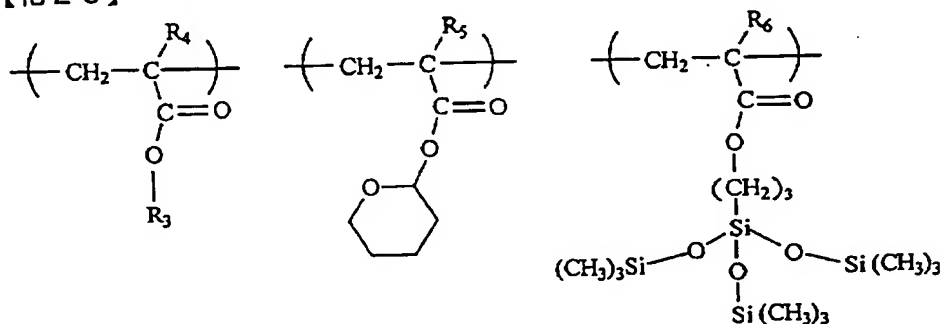
下塗り及び上塗り放射線感受性組成物の両方に適当な溶媒はケトン、エーテル及びエステル、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メトキシ-1-プロピレンアセテート、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-エトキシ

エチルアセテート、１-メトキシ-２-プロピルアセテート、１,２-ジメトキシエタンエチルアセテート、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、３-メトキシプロピオン酸メチル、３-メトキシプロピオン酸エチル、N-メチル-２-ピロリドン、１,４-ジオキサン、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどを含む。

【００３７】

本発明の放射線感受性レジスト上塗りは任意の適当な放射線感受性レジストでよい。典型的には深紫外領域における放射線に感受性の化学増幅型レジストであり、例えば米国特許第5,492,793号及び第5,747,622号が参照される。好ましくは、二層レジスト系の場合、放射線感受性レジストはそれを酸素プラズマエッチングから保護するためケイ素を含む。好ましい放射線感受性レジスト上塗りは次のモノマー単位

【化２０】



からなるポリマーからなり、ここでR₃はメチル又はヒドロキシエチルであり、R₄は水素、メチル又はCH₂CO₂CH₃であり、そしてR₅及びR₆は水素又はメチルであり、この場合それぞれの選択は独立してなされる。

【００３８】

放射線感受性レジストは光酸発生性(PAG)化合物を含むこともある。PAG化合物は任意の適当な種類例えばスルホニウム又はヨードニウム塩、ニトロベ

ンジルエステル、イミドスルホネートエステルなどでよい。典型的にはPAGはポリマーの重量に基づいて約1ないし10%の量で存在させる。

【0039】

レリーフ構造物の製造には、放射線感受性レジストを化学線に画像形成露光する。用語「画像形成」露光は予め決めたパターンを含むフォトマスクを通しての露光、被覆基板の表面を移動するコンピュータ制御レーザービームによる露光、コンピュータ制御電子ビームによる露光、及び対応するマスクを通してのX線又は紫外線による露光を含む。画像形成露光はレジストの露光領域に酸を生成し、これが酸不安定な基を分裂して水溶性のポリマーを生ずる。通常は、画像形成露光後、化学増幅型レジストは露光後熱処理にかけられ、これにより光酸発生剤と酸不安定基との反応は実質的に完了する。

【0040】

画像形成露光及び材料の任意の熱処理の後、上層放射線感受性レジストの露光部分は通常は現像剤水溶液に溶解して除かれる。特定の現像剤の選択はフォトレジストの種類、特にポリマー樹脂又は生成する光分解生成物の性質に依存する。現像剤は有機溶媒又はそれらの混合物を添加することができる塩基の水溶液から構成することができる。特に好ましい現像剤は水性アルカリ性溶液である。これらは、例えば、アルカリ金属のケイ酸塩、リン酸塩、水酸化物及び炭酸塩の水溶液、しかしながら特にテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドの、そして特に好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）の水溶液を含む。希望するなら、比較的少量の湿潤剤及び／又は有機溶媒をこれらの溶液に添加することもできる。

【0041】

上述の二層法に使用する放射線感受性レジストは典型的にはケイ素を含むか又は現像後レジスト中に混合されたケイ素を含む。画像が放射線感受性レジスト中に形成された後、基板は下層被覆を除くため酸素からなるプラズマエッチング環境に置かれる。放射線感受性レジスト中に混合されたケイ素は酸素プラズマに当てられると二酸化ケイ素を形成しそしてそれをエッチングから防護し、それによりレリーフ構造物を下塗り層に形作ることができる。

【0042】

酸素プラズマ段階の後、二層レリーフ構造を担持する基板は一般に少なくとももう一つの処理工程にかけられ、二層被覆で覆われていない部分の基板が変化を受ける。典型的には、これはドーパントの注入、基板へ他の物質の沈着又は基板のエッチングであることができる。これに続いて通常は基板からのレジスト被覆の除去を一般的にはフッ素／酸素プラズマエッチングにより実行する。

【0043】

本発明は以下に実施例を参考にしてより一層詳しく説明するが、この実施例は限定のためではなく、例証を目的とするものである。

【0044】

実施例 1

ポリマー 1 の合成方法

磁気攪拌棒、添加用漏斗、コンデンサー、及び窒素導入－排出口を備えた 100ml 三つ首丸底フラスコに 24.0 g のイソボルニルメタクリレート、6.0 g の p-ヒドロキシフェニルメタクリルアミド、30ml のテトラヒドロフラン (THF) 及び 0.45 g の 2,2'-アゾビス (2-メチルブチロニトリル) を添加した。混合物を 65°C に加熱しそして 18 時間攪拌した。溶液を 1 リットルのヘキサンの添加により沈殿させ、そして沈殿を濾過した。固体を水流アスピレーター真空下で 1 時間乾燥させ、次に 80ml の THF に溶解しそして 1 リットルのヘキサン中で再沈殿させた。沈殿を濾過し、そして固体を 4 ミリバールで 24 時間乾燥させた。ポリマーの収率は 77-80% であった。分子量及び分子量分布を Waters Corp. の液体クロマトグラフを使用して測定した。数平均分子量は 21,933 でありそして多分散度 (M_w/M_n) は 3.30 であった。熱分解測定 (TGA) をパーキンエルマーの熱重量分析装置を使用して測定した所、250~380°C で 60% の重量損失であった。ポリマーの構造及び組成を Bruker 250 MHz NMR-分光分析計を使用して分析した。イソボルニルメタクリレートのモル%は 82.7% そして p-ヒドロキシフェニルメタクリルアミドのモル%は 17.3% であった。

【0045】

実施例 2

配合実施例

重量で 11% の熱硬化性ポリマー組成物を 9.96 g の上で製造したポリマー 1 及び 1.04 g の 1,4-シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテルを 89 g のプロピレングリコールメチルエーテルアセテート (PGMEA) に溶解して配合した。混合物を一晩揺すり、そして下塗り溶液を 0.1 ミクロンのフィルターを通して 2 回濾過した。

【0046】

実施例 3

配合実施例

重量で 11% の熱硬化性ポリマー組成物を 9.96 g の上で製造したポリマー 1 及び 1.42 g のジシクロペンタジエンジエポキシドを 89 g の PGMEA 中で合せそして溶解して配合した。混合物を一晩揺すり、そして下塗り溶液を 0.1 ミクロンのフィルターを通して 2 回濾過した。

【0047】

実施例 4-13

配合実施例

下の表 1 は Scientific Polymer Products, Inc. から入手したポリマー 3 (スチレン 60 モル% 及び アリルアルコール 40 モル%) のエポキシド架橋剤及び熱酸発生剤 (シクロヘキシル p-トルエンスルホネート) との配合を示す。配合方法は実施例 2 及び 3 と同じである。

【0048】

【表 1】

表 1

実施例	ポリマー 3 (グラム)	橋架け剤 (グラム)	熱酸生成剤 (グラム)	PGMEA (グラム)
4	2.17	0.84(DCPDE)	0.192	16.8
5	2.52	0.49(DCPDE)	0.192	16.8
6	2.22	0.86(DCPDE)	0.128	16.8
7	1.88	1.13(CDDG)	0.192	16.8
8	2.31	0.70(CDDG)	0.192	16.8
9	1.92	1.15(CDDG)	0.128	16.8
10	2.39	0.92(DCPDE)	0.288	16.40
11	2.34	0.90(DCPDE)	0.360	16.40
12	2.07	1.25(CDDG)	0.288	16.40
13	2.02	1.22(CDDG)	0.360	16.40

DCPDE—ジシクロペンタジエニルジエポキシド

CDDG—シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル

【0049】

実施例 14

二層レジストの製造

シリコンウェーハーを実施例 2 の下塗り溶液でスピンコートしそして 250℃ で 3 分間焼成して厚さ 0.50 ミクロンの被膜を得た。下塗りの上に放射線感受性レジスト上塗りをスピンコートしそして 100℃ で 1 分間焼成して厚さ 0.25 ミクロンの被膜を得た。放射線感受性レジスト上塗りはテトラヒドロピラニルメタクリレート／メチルメタクリレート／メタクリルオキシプロピルトリス（トリメトキシ）シランの三量体、トリフェニルスルホニウムートリフレート PAG、トリフェニルイミドール塩基化合物及び PGMEA 溶媒からなる化学増幅型レジスト系であった。次いでコートしたウェーハーを 0.6 NA ISI 193nm マイクロステッパーを使用して露光した。ウェーハーを 100℃ で 1 分間露光後焼成しそして 0.262N TMAH 水溶液中で 30 秒間現像した。ウェーハーを回転乾燥しそして走査型電子顕微鏡分析（SEM）により分析した。SEM から

の画像は二層レジストが0.14ミクロンの微小形状を解像することができたことを示した。この二層は0.14 μm の微小形状を解像することができた。更に、下塗りのガラス転移温度は250℃より高く、これはその後の高温処理に耐え得ることを示している。その上、下塗りの酸素プラズマエッチング速度はノボラックのエッチング速度の15%以内であった。

実施例3の下塗りを使用して手順を繰り返したが同じ結果が得られた。

【0050】

上記は本発明の例証でありそしてそれを限定するものと解釈すべきではない。本発明は次の特許請求の範囲並びにそれに包含される特許請求の範囲との均等物により限定される。

【手続補正書】特許協力条約第 3 4 条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成 1 2 年 1 1 月 3 0 日 (2 0 0 0 . 1 1 . 3 0)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

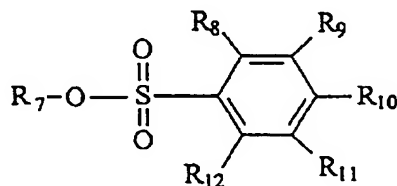
【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる熱硬化性ポリマー組成物。ここで前記ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシステレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシアリアルアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリルアルコールからなる群より選ばれる少なくとも 1 つのモノマー単位からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約 1 0 モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とし、そしてここで熱酸発生剤は次の一般構造

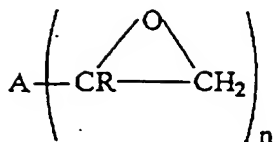
【化 1】



を有し、構造中 R7 は置換された又は置換されていないアルキル、シクロアルキル又は芳香族基でありそして前記置換基はハロゲン、アルコキシ、芳香族、ニトロ又はアミノ基であり、そして R8 ないし R12 は独立して水素、直鎖又は枝分かれ鎖の C1 ないし C4 アルキル、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリアル、アルケニル、ハロゲン、アシルオキシ、シクロアルキル、又は環状のシクロアルキル、芳香族又は複素環から選ばれる。

【請求項 2】 多官能エポキシドは次の一般構造

【化2】



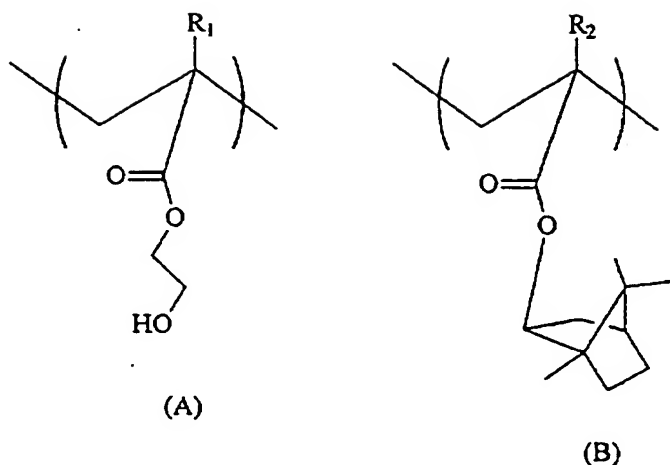
を有する請求項1に記載の組成物。構造中Aは少なくとも2の原子価を有する多官能基であり、nは少なくとも2の整数でありそしてRは水素又はヒドロカルビル基である。

【請求項3】 アリルアルコールの1つのモノマー単位からなる前記ヒドロキシル含有ポリマーは約2000ないし10,000のポリマー重量平均分子量を有しそしてシクロヘキサノール、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート及びヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミドのモノマー単位からなる前記ポリマーは約9,000ないし38,000の数平均分子量を有する請求項1に記載の組成物。

【請求項4】 更にアクリル酸又はメタクリル酸の環状脂肪族エステルモノマー単位を含む請求項1に記載の組成物。

【請求項5】 ヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる熱硬化性ポリマー組成物。ここで前記ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシステレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリルアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1つのモノマー単位となり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約10モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とし、ここでヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化3】



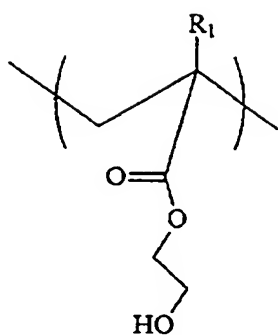
からなり、ここで R_1 及び R_2 は独立して水素又はメチルである。

【請求項6】 モノマー単位 (A) のモル%は約20ないし40モル%でありそしてモノマー単位 (B) のモル%は約60ないし80モル%である請求項5に記載の組成物。

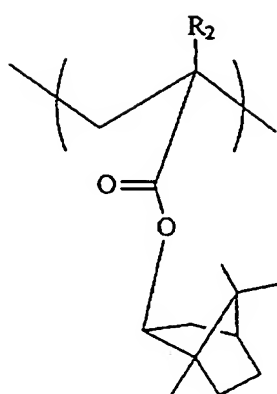
【請求項7】 ヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる熱硬化性ポリマー組成物。ここで前記ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシステレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリールアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1つのモノマー単位からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約10モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とし、ここでヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化4】

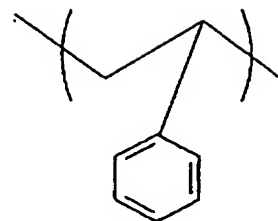
(33)



(A)



(B)



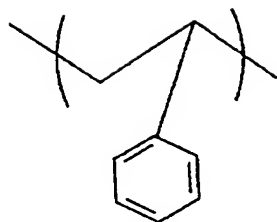
(C)

からなり、ここでR₁及びR₂は独立して水素又はメチルである。

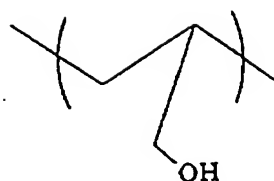
【請求項8】 モノマー単位(A)のモル%は約10ないし30モル%であり、モノマー単位(B)のモル%は約30ないし40モル%でありそしてモノマー単位(C)のモル%は約30ないし50モル%である請求項7に記載の組成物。

【請求項9】 ヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる熱硬化性ポリマー組成物。ここで前記ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリールアルコールからなる群より選ばれる少なくとも1つのモノマー単位からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約10モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とし、ここでヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化5】



(C)



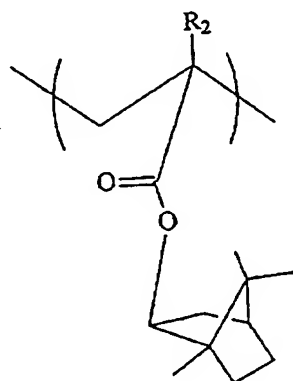
(D)

からなる。

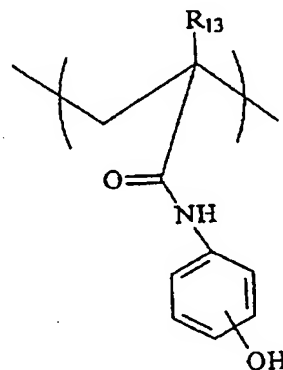
【請求項 10】 モノマー単位 (C) のモル%は約 39～60 モル%であり、そしてモノマー単位 (D) のモル%は約 40 ないし 61 モル%である請求項 9 に記載の組成物。

【請求項 11】 ヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤からなる熱硬化性ポリマー組成物。ここで前記ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシスチレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリールアルコールからなる群より選ばれる少なくとも 1 つのモノマー単位からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約 10 モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とし、ここでヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化 6】



(B)



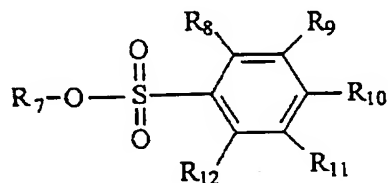
(E)

からなり、ここで R_2 及び R_{13} は独立して水素又はメチルである。

【請求項 1 2】 モノマー単位 (B) のモル%は70～90モル%でありそしてモノマー単位 (E) のモル%は10～30モル%である請求項 1 1に記載の組成物。

【請求項 1 3】 (a) 基板、(b) 基板上の熱硬化下塗り、及び(c) 前記熱硬化下塗りに上に置かれた放射線感受性レジスト上塗りからなる光リソグラフィ感受性被覆基板。ここで前記熱硬化下塗りはヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤を含有する熱硬化組成物からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約10モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とし、そしてここで熱酸発生剤は次の一般構造

【化 7】



を有し、構造中 R_7 は置換された又は置換されていないアルキル、シクロアルキル又は芳香族基でありそして前記置換基はハロゲン、アルコキシ、芳香族、ニトロ又はアミノ基であり、そして R_8 ないし R_{12} は独立して水素、直鎖又は枝分かれ鎖の C_1 ないし C_4 アルキル、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリール、アルケニル、ハロゲン、アシルオキシ、シクロアルキル、又は環状のシクロアルキル、芳香族又は複素環から選ばれる。

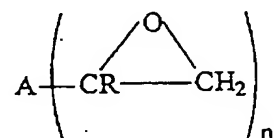
【請求項 1 4】 (a) 基板、(b) 基板上の熱硬化下塗り、及び(c) 前記熱硬化下塗りに上に置かれた放射線感受性レジスト上塗りからなる光リソグラフィ感受性被覆基板。ここで前記熱硬化下塗りはヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤を含有する熱硬化組成物からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約10モル%の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とし、ここで前記ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシステレン、

ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリールアルコールからなる群より選ばれるモノマー単位からなる。

【請求項 15】 ヒドロキシル含有ポリマーは更にアクリル酸又はメタクリル酸単位の環状脂肪族エステルモノマー単位を含む請求項 14 に記載の被覆基板。

【請求項 16】 多官能エポキシドは次の一般構造

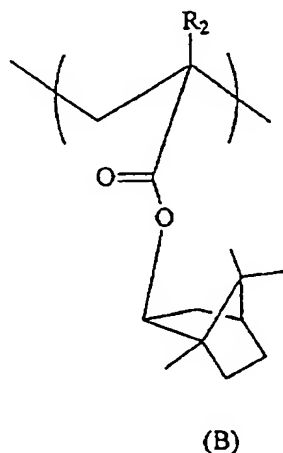
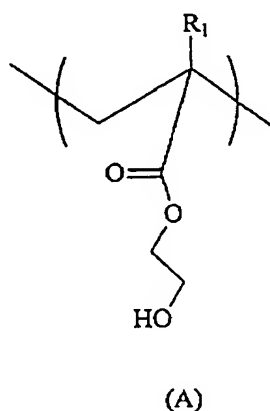
【化 8】



を有する請求項 13 に記載の被覆基板。構造中 A は少なくとも 2 の原子価を有する多官能基であり、n は少なくとも 2 の整数でありそして R は水素又はヒドロカルビル基である。

【請求項 17】 ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化 9】

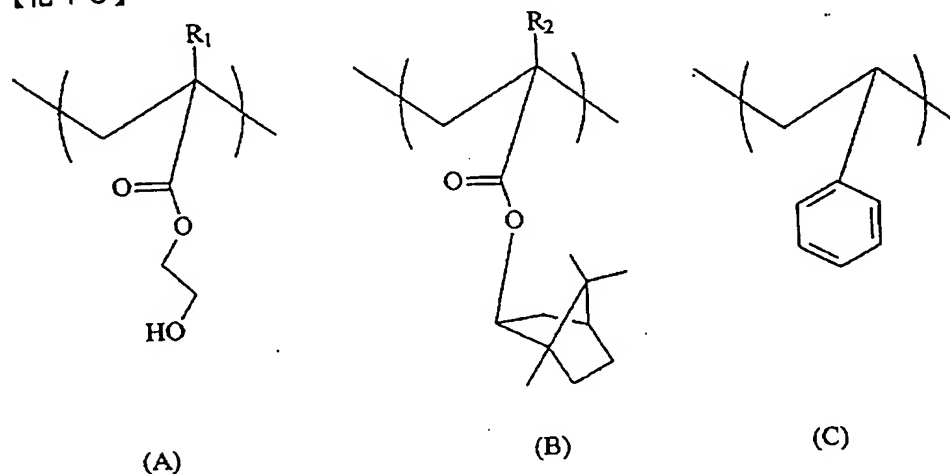


からなる請求項 14 に記載の被覆基板。ここで R₁ 及び R₂ は独立して水素又はメチルである。

【請求項 18】 モノマー単位 (A) のモル%は約 20 ないし 40 モル%でありそしてモノマー単位 (B) のモル%は約 60 ないし 80 モル%である請求項 17 に記載の被覆基板。

【請求項 19】 ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化 10】

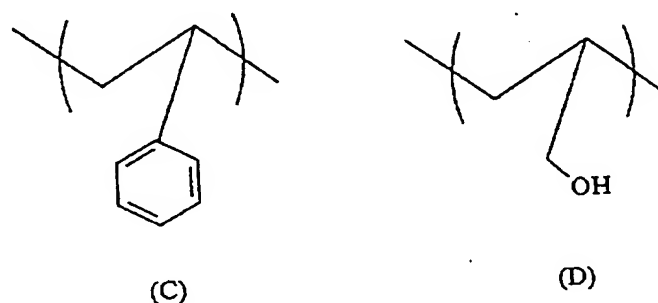


からなる請求項 13 に記載の被覆基板。ここで R₁ 及び R₂ は独立して水素又はメチルである。

【請求項 20】 モノマー単位 (A) のモル%は約 10 ないし 30 モル%であり、モノマー単位 (B) のモル%は約 30 ないし 40 モル%でありそしてモノマー単位 (C) のモル%は約 30 ないし 50 モル%である請求項 19 に記載の被覆基板。

【請求項 21】 ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化 11】

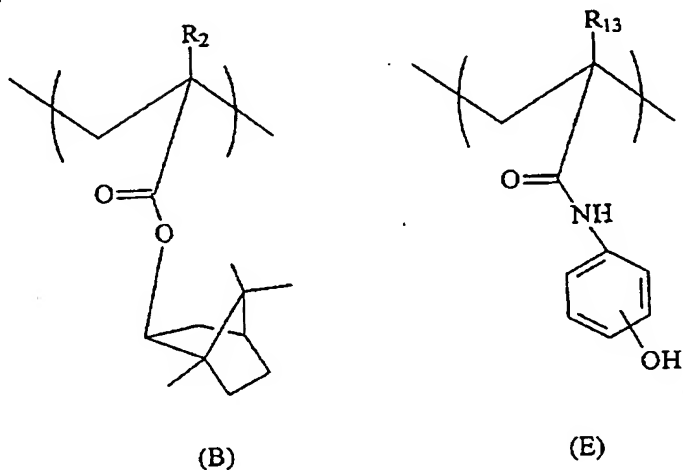


からなる請求項 13 に記載の被覆基板。

【請求項 2 2】 モノマー単位 (C) のモル%は約 3 9 - 6 0 モル%であり
 そしてモノマー単位 (D) のモル%は約 4 0 ないし 6 1 モル%である請求項 2 1
 に記載の被覆基板。

【請求項 2 3】 ヒドロキシル含有ポリマーは次のモノマー単位

【化 1 2】



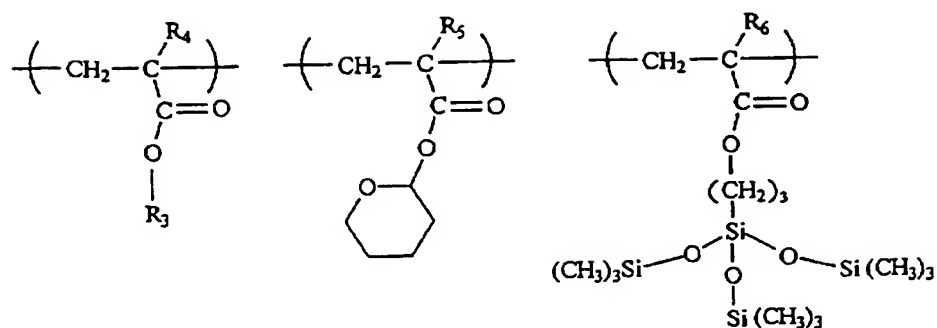
からなる請求項 1 3 に記載の被覆基板。ここで R₂ 及び R₁₃ は独立して水素又は
 メチルである。

【請求項 2 4】 モノマー単位 (B) のモル%は 1 0 ~ 3 0 モル%でありそ
 してモノマー単位 (E) のモル%は 7 0 ~ 9 0 モル%である請求項 2 3 に記載の
 被覆基板。

【請求項 2 5】 放射線感受性レジスト上塗りはシリコンを含む化学増幅型
 レジストである請求項 1 3 に記載の被覆基板。

【請求項 2 6】 放射線感受性上塗りは次のモノマー単位

【化 1 3】

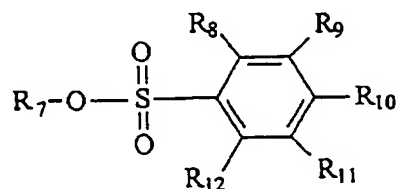


からなるポリマーからなる請求項 25 に記載の被覆基板。構造中 R_3 はメチル又はヒドロキシエチルであり、 R_4 は水素、メチル又は $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ でありそして R_5 及び R_6 は水素又はメチルであり、この場合それぞれの選択は独立してなされる。

【請求項 27】 多官能エポキシド架橋剤は 1,4-シクロヘキサジメタノールジグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンジエポキシド、及びビスフェノール A ジグリシジルエーテルからなる群より選ばれ、そして熱酸発生剤はシクロヘキシル p-トルエンスルホネート、メントール p-トルエンスルホネート及びシクロヘキシル 2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホネートからなる群より選ばれる請求項 14 に記載の被覆基板。

【請求項 28】 (a) 被覆基板を準備する；ここで被覆基板は基板、基板上の熱硬化下塗り、及び熱硬化下塗りの上の放射線感受性レジスト上塗りからなり、そして熱硬化下塗りはヒドロキシル含有ポリマー、多官能エポキシド架橋剤及び場合により熱酸発生剤を含有する熱硬化組成物からなり、但しフェノール性モノマーが前記ヒドロキシル含有ポリマーの少なくとも約 10 モル% の量で存在しない場合、前記熱酸発生剤は存在することを条件とし、そしてここで熱酸発生剤は次の一般構造

【化 14】



を有し、構造中 R_7 は置換された又は置換されていないアルキル、シクロアルキル又は芳香族基でありそして前記置換基はハロゲン、アルコキシ、芳香族、ニトロ又はアミノ基であり、そして R_8 ないし R_{12} は独立して水素、直鎖又は枝分かれ鎖の C_1 ないし C_4 アルキル、アルコキシ、アミノ、アルキルアミノ、アリール、アルケニル、ハロゲン、アシルオキシ、シクロアルキル、又は環状のシクロアルキル、芳香族又は複素環から選ばれる；

(b) 放射線感受性上塗りを化学線に画像形成露光する；そして

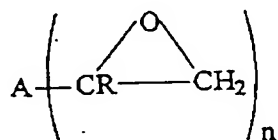
(c) 放射線感受性上塗りを現像剤で現像してレジスト画像を形作る段階からなるレリーフ構造物の製造方法。

【請求項 29】 ヒドロキシル含有ポリマーはシクロヘキサノール、ヒドロキシステレン、ヒドロキシアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロキシシクロアルキルアクリレート又はメタクリレート、ヒドロシアリールアクリルアミド又はメタクリルアミド、及びアリールアルコールからなる群より選ばれるモノマー単位からなる請求項 28 に記載の方法。

【請求項 30】 ヒドロキシル含有ポリマーは更にアクリル酸又はメタクリル酸単位の環状脂肪族エステルモノマー単位を含む請求項 29 に記載の方法。

【請求項 31】 多官能エポキシドは次の一般構造

【化 15】



を有する請求項 28 に記載の方法。構造中 A は少なくとも 2 の原子価を有する多官能基であり、 n は少なくとも 2 の整数でありそして R は水素又はヒドロカルビル基である。

【請求項 32】 ヒドロキシル含有ポリマーは約 20 ないし 40 モル%の 2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位及び 60 ないし 80 モル%のイソボルニルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位からなる請求項 28 に記載の方法。

【請求項 33】 ヒドロキシル含有ポリマーは約 10 ないし 30 モル%の 2-ヒドロキシエチルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位、約 30 ないし 40 モル%のイソボルニルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位、及び約 30 ないし 50 モル%のスチレンモノマー単位からなる請求項 28 に記載の方法。

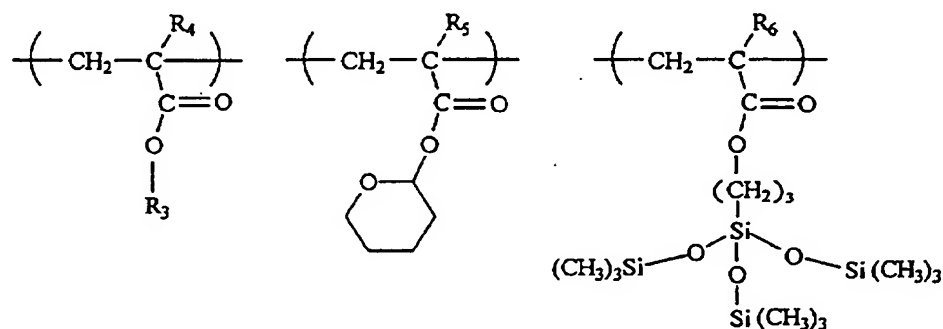
【請求項 34】 ヒドロキシル含有ポリマーは約 39 ないし 60 モル%のスチレンモノマー単位及び約 40 ないし 61 モル%のアリルアルコールモノマー単位からなる請求項 28 に記載の方法。

【請求項 35】 ヒドロキシル含有ポリマーは約 10 ないし 30 モル%の p-ヒドロキシフェニルアクリルアミド又はメタクリルアミドモノマー単位及び 70 ないし 90 モル%のイソボルニルアクリレート又はメタクリレートモノマー単位からなる請求項 28 に記載の方法。

【請求項 36】 多官能エポキシド架橋剤は 1,4-シクロヘキサンジメタノールジグリシジルエーテル、ジシクロペンタジエンジエポキシド、及びビスフェノール A ジグリシジルエーテルからなる群より選ばれ、そして熱酸発生剤はシクロヘキシル p-トルエンスルホネート、メンチル p-トルエンスルホネート及びシクロヘキシル 2,4,6-トリイソプロピルベンゼンスルホネートからなる群より選ばれる請求項 29 に記載の方法。

【請求項 37】 放射線感受性レジスト上塗りは次のモノマー単位

【化 16】



からなるポリマーを含む請求項 28 に記載の方法。ここで R₃ はメチル又はヒドロキシエチルであり、R₄ は水素、メチル又は CH₂CO₂CH₃ でありそして R₅

及びR₆は水素又はメチルであり、この場合それぞれの選択は独立してなされる

。

【請求項 3 8】 更に熱硬化下塗り組成物を除いてその画像を形作る段階を含む請求項 3 7に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US00/06315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(7) : C08F 8/00; G03F 7/11, 7/30

US CL : 525/118; 430/271.1, 325, 326

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 525/118; 430/271.1, 325, 326

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Examiner's private ARC digestElectronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Please See Extra Sheet.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3,884,992 A (SHIMIZU et al) 20 May 1975, abstract, col. 1, lines 45 to col. 4, lines 59, examples and claims.	1, 2, 4
X	US 5,300,380 A (ROTH et al) 05 April, 1994, abstract, col. 2, lines 29-50, claims.	1, 2, 4
X	US 5,377,685 A (DANIELS et al) 14 March 1995, abstract, examples 1-9, claim 2.	1, 2, 4
X	US 4,866,133 A (ANDREWS et al) 12 September 1989, abstract and examples.	1, 2, 4
A, E	US 6,054,248 A (FOSTER et al) 25 April 2000, abstract and claims.	14-41

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* "A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later documents published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier documents published on or after the international filing date	"X"	documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"I"	document which may throw doubts on priority claim(s) as which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	documents of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"Z"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search

30 MAY 2000

Date of mailing of the international search report

20 JUN 2000

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized officer

CYNTHIA HAMILTON

Telephone No. (703) 308-0661

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 International application No.
 PCT/US00/06315

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5,851,730 A (THACKERAY et al) 22 December 1998, summary of the invention, col. 4, line 32 to col.7, line 15	14-41
X	US 5,597,868 A (KUNZ) 28 January 1997, abstract, col. 2, lines 27-59, col. 3, lines 47-64, col. 4, lines 46-57, col. 5, lines 1-20, 33-45, col. 7, lines 1-40, col. 8, lines 25-59, col. 10, lines 16-28, col. 11, lines 39-65, col. 13, lines 3-20.	14, 18, 30, 33, 41
X	US 3,245,954 A (BERGMAN ET AL) 12 April 1966, col. 1, lines 17-40, col. 2, lines 9-36, col. 3, lines 28-54, col. 4, lines 6-18, col. 6, lines 64-71, col. 10, lines 5-20, Example XII.	1, 2, 4
X	US 4,593,052 A (IRVING) 03 June 1986, Abstract, Col 2, lines 15-23, col. 3, lines 24-30, col. 4, lines 39-63, col. 9, lines 24-36, col. 13, lines 18-44, col. 14, lines 30-37, Example 8.	1, 2, 4
X	US 5,218,018 A (TOMINAGA et al) 08 June 1993, abstract, col. 3, lines 16-37, Examples 1-3 and Table 1.	1, 2, 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US00/06315

B. FIELDS SEARCHED

Electronic data bases consulted (Name of data base and where practicable terms used):

STN Database file CA, REGISTRY, USPATFULL

search terms: isobutoxyl methacrylate, hydroxyphenyl methacrylamide, chem?(sa)amplif?, epoxy?, epoxid?, diglycidyl?,
allyl alcohol, photo?, anti reflect?, reflection prevent?, antireflect?, tetrahydropyranyl methacrylate, 52158-59-0/cm, 100-
42-5/cm, 107-18-6/cm, 7534-94-1/cm, 19243-93-9/cm, thermal styrene

フロントページの続き

	識別記号	F I	イ-マコード (参考)
(51) Int. Cl. 7			
G O 3 F 7/40	5 2 1	G O 3 F 7/40	5 2 1
H O 1 L 21/027		H O 1 L 21/30	5 0 2 R
			5 7 3

(72) 発明者 シドニー・ジョージ・スレイター
 アメリカ合衆国ロードアイランド州02864.
 カムバーランド. ティークウッドドライブ
 20

(72) 発明者 トマス・スタインハウスラー
 アメリカ合衆国ロードアイランド州02864.
 カムバーランド. ティークウッドドライブ
 20

(72) 発明者 アンドルー・ジェイ・ブレイクニー
 アメリカ合衆国マサチューセッツ州02771.
 シーコンク. ブルックサイドコート30

(72) 発明者 ジョン・ジョウゼフ・ピアフォー
 アメリカ合衆国ロードアイランド州02907.
 プロヴィデンス. レキシントンアベニュー
 207

F ターム (参考) 2H025 AB16 AC04 AD03 BE00 BG00
 DA29 FA03 FA12 FA18 FA41
 2H096 AA25 BA11 BA20 CA05 CA06
 EA03 FA01 GA08 HA23 KA03
 KA19
 4J036 AE02 AE07 AJ00 AJ01 DB02
 DD05 FB03 FB16 GA22 JA09
 5F046 NA01 NA15